

Kondensation von Iso-dibrombernsteinsäure-äthylester mit Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureäthylester.

Isodibrombernsteinsäure wurde nach der Methode von Michael¹⁾ durch Addition von Brom zu Maleinsäureanhydrid in Chloroformlösung dargestellt. Der Ester dieser Säure, der eine ölige Substanz ist, erwies sich als sehr unbeständig, so daß er nicht ohne weitgehende Zersetzung rektifiziert werden konnte.

Die Kondensation wurde in genau derselben Weise wie beim vorigen Versuch ausgeführt. Auch in diesem Falle erhielt ich ein Krystallgemisch von zwei verschiedenen Formen, welches sich nach genauerer Untersuchung als wiederum aus Äthan-tetracarbonsäureäthylester und Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylester vom Schmp. 80° bestehend erwies.

Die Ausbeute beträgt etwa 30% der Theorie.

Hierbei ist ein Zweifel über etwaige Verunreinigung der nach Michael dargestellten Isodibrombernsteinsäure mit Dibrombernsteinsäure völlig ausgeschlossen, weil Fumarsäure, wenn sie auch möglicherweise im angewandten Maleinsäureanhydrid vorkommen könnte, doch bei gewöhnlicher Temperatur Brom nicht addieren würde.

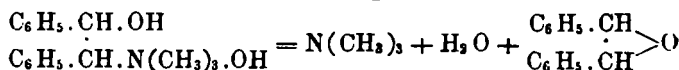
Ferner habe ich mich mit der Verseifung des Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylesters mit alkalischen Verseifungsmitteln beschäftigt. Hierbei erwies sich der Ester als sehr unbeständig gegen Alkali, indem er sich schon bei 0° weitgehend und rätselhaft zersetzte. Deshalb ist das Resultat der Verseifung bis jetzt noch nicht aufgeklärt.

422. Paul Rabe und Julius Hallensleben: Über die Bildung eines Äthylenoxydes aus der quartären Base des Phenyl-methyl-oxäthylamins.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In diesen »Berichten«²⁾ haben wir gelegentlich der vergleichenden Untersuchung von 1.2-Hydraminen eine bemerkenswerte Umkehrung der Addition von Basen an Äthylenoxyde beschrieben. Die *Ammoniumbase des Diphenyl-oxäthylamins* zerfällt nämlich beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung im Sinne der Gleichung

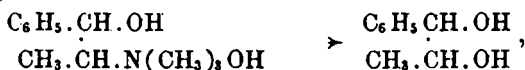


unter Bildung von symmetrischem *Diphenyl-äthylenoxyd*.

¹⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 292 [1895].

²⁾ Diese Berichte 43, 884 [1910].

Diese Reaktion haben später H. Emde und E. Runne¹⁾ anders deuten zu müssen geglaubt. Sie hatten aus der analog gebauten Ammoniumbase des Phenyl-methyl-oxäthylamins ein Glykol, das Phenyl-methyl-glykol,



erhalten und nahmen auf Grund ihrer Beobachtung an, daß bei der Spaltung unserer Ammoniumbase primär ebenfalls ein Glykol entstehen und daß aus ihm erst sekundär durch Austritt von Wasser das Diphenyl-äthylenoxyd hervorgehen sollte.

Eine Wiederholung ihres Versuches lehrt aber, daß sich auch aus ihrer Ammoniumbase zunächst das Phenyl-methyl-äthylenoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}\cdot\text{CH}_3$ bildet. Demnach haben nicht wir, sondern die HHrn. Emde und Runne ein Reaktionsprodukt übersehen.

1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd.

15 g des von Emde und Runne gewonnenen Jodmethylates aus Phenyl-methyl-oxäthylamin wurden mit 50 ccm Wasser und überschüssigem Silberoxyd (aus 12 g Silbernitrat) entjodet. Die so erhaltene Lösung der freien Ammoniumbase trübte sich beim Erhitzen plötzlich und gab, in der von uns früher geschilderten Weise weiter behandelt, neben Trimethylamin das durch Wasserdampf-Destillation leicht abtrennbare Äthylenoxyd. Ausbeute 2.5 g oder 40 % der Theorie²⁾. Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck erhält man ein analysenreines Präparat.

0.2049 g Sbst.: 0.6025 g CO₂, 0.1398 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.60, H 7.46.

Gef. » 80.20, » 7.63.

Das Oxyd ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 200° bei 752 mm Druck, spezifisch schwerer als Wasser, riecht charakteristisch, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und löst sich schwer in Wasser.

Die weitere Untersuchung auch dieses Äthylenoxydes behalten wir uns ausdrücklich vor.

¹⁾ Diese Berichte **43**, 1727 [1910].

²⁾ Ohne Zweifel wird sich die Ausbeute durch geringe Abänderung der Versuchsbedingungen, wohl besonders durch Verkürzen der Erhitzungsdauer, noch beträchtlich vermehren lassen. Außerdem isolierten wir noch das β-Phenyl-methyl-glykol vom Schmp. 92—98°. Wir müssen es vorläufig unentschieden lassen, ob dieses Glykol indirekt oder direkt aus der Ammoniumbase entstanden war.